

Über den Ursprung der chemischen Katalyse*

Von

Karl Wisseroth

Ammoniaklaboratorium der BASF-Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein,
Bundesrepublik Deutschland

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Juli 1976)

On the Origin of Chemical Catalysis

Chemical catalysis can be considered as a coupling problem of electronic interaction between transition state and catalyst. A "catalysis-condition" was derived as a resonance relation from which catalytical activity should be expected only in such cases if the catalyst energy term is situated *above* the transition state term. The resonance formula defines the catalytically effective range and accounts for the selectivity with respect to the reaction spectrum.

Using these results for the theory of catalytical hydrogenation with heavy metal catalysts leads to good agreement with experimental experience.

Einleitung

Chemische Wechselwirkung ist nach den Erkenntnissen der Quantenmechanik bestimmt durch die elektronische Beziehung zwischen den Partnern einer chemischen Umsetzung. Dabei wirkt diese Beziehung insbesondere zwischen den äußeren Elektronen, welche daher gemäß überkommener Vorstellung als Valenzelektronen bezeichnet werden¹. Diese äußeren Elektronen kennzeichnen die Reaktivität von zunächst freien Atomen, wenn sie zu chemischen Verbindungen zusammentreten, wie auch die Umsetzungen der chemischen Verbindungen untereinander

* Vorgetragen auf dem Österreichisch-Deutschen Chemikertreffen vom 26. bis 29. April 1976 in Salzburg, Österreich.

und schließlich auch die zwischenmolekulare Wechselwirkung. Abb. 1 veranschaulicht den typischen Fall einer allgemeinen doppelten Umsetzung, dem sehr viele chemische Reaktionen entsprechen. Im Verlauf der Reaktion wird dabei der sog. Übergangskomplex oder Übergangszustand durchschritten. Während der Reaktion passiert das reagierende System verschiedene Zustände seiner inneren Energie.

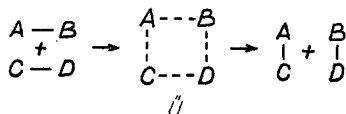


Abb. 1. Doppelte Umsetzung. \ddot{U} = Übergangszustand

So definiert die Differenz zwischen Ausgangs- und Endzustand den gesamten Energieeffekt der Umsetzung, der als Wärmetönung bezeichnet wird. Die Energiebarriere zwischen Ausgangs- und Endzustand bildet nach den ursprünglichen Vorstellungen von *Arrhenius* und insbesondere von *Trautz* die Aktivierungsenergie der Reaktion. Mit Bezugnahme auf die statistische Gasmechanik nach *Boltzmann* formulierte *Arrhenius* für die Geschwindigkeit einer chemischen Umsetzung, d. h. also für die Reaktionsgeschwindigkeit,

$$\frac{dn}{dt} = H \cdot e^{-E_A/RT} \cdot C_{AB} \cdot C_{CD} \quad (1)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist danach außer von der Temperatur und den Konzentrationen C_{AB} , C_{CD} der reagierenden Komponenten noch wesentlich abhängig von der Aktivierungsenergie E_A und der Häufigkeits- oder Stoßzahl H . Letztere gibt an*, wie oft in der Zeiteinheit ein reaktionsberechtigtes Teilchen von seinem Partner getroffen wird. Nach gaskinetischen Vorstellungen ist die Stoßzahl in der Regel gut zu berechnen. Sie beträgt für Normalbedingungen etwa

$$H \cong 10^{10} \text{ [Stöße/sec]},$$

und ist generell nur wenig variabel für verschiedene chemische Reaktionen.

Zur absoluten Angabe der Reaktionsgeschwindigkeit nach (1) ist die Kenntnis der Aktivierungsenergie erforderlich. Sie variiert in einem weiten Bereich, wie experimentelle reaktionskinetische Bestimmungen erweisen, und ist somit für die bekannten großen Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen verschiedenen chemischen Reaktionen verantwortlich. Einer theoretischen — etwa quantenmechanischen — Ermittlung der Aktivierungsenergie stehen im allgemeinen große praktische mathematische Schwierigkeiten entgegen, so daß es bisher in nur relativ einfachen Fällen gelungen ist, diese Größe mit erforderlicher Genauigkeit zu berechnen²⁻⁴.

* Der sterische Faktor sei hier in H mit einbezogen.

Um unter konstanten Zustandsbedingungen (Druck, Temperatur, Konzentration der Partner) eine chemische Beschleunigung zu bewirken, muß nach (1) die Aktivierungsenergie angemessen erniedrigt werden. Diese Funktion wird nach allgemein anerkannter Ansicht durch einen Katalysator ausgeübt⁶.

Die Theorie der chemischen Katalyse

Der in Abb. 1 symbolisierte Übergangskomplex einer chemischen Reaktion läßt sich als stoffliche Einheit betrachten, zumal in vielen

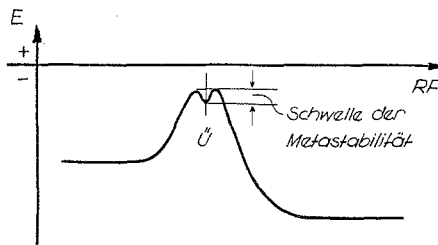


Abb. 2. Metastabilität des Übergangszustandes

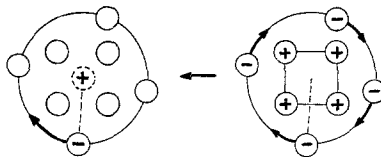


Abb. 3. „Ersatzmodell“

praktischen Fällen eine gewisse — wenn im allgemeinen auch nur geringe — Metastabilität dieses Zustandes nachweisbar ist (Abb. 2).

Dieser Übergangskomplex repräsentiert ein Vierzentren- bzw. ein Vierelektronen-Problem. Für die folgenden ganz betont nach Vereinfachung der vorliegenden Problematik strebenden Betrachtungen werde dieser Komplex genähert als Einzentren- bzw. Einelektronen-Problem aufgefaßt. Diese Transformation kann etwa durch einen *quasi*-Ladungsaustausch bewirkt werden, wodurch von den ursprünglich vier positiven Ladungen nur eine, und entsprechend nur ein Elektron echt erhalten bleiben, während die restlichen drei Elektronen zwar mit ihrer kinetischen Energie, nicht jedoch mit potentieller Energie zur Energie des Gesamtsystems beitragen (Abb. 3, „Ersatzmodell“). Die restlichen drei Elektronen bilden nach dieser Betrachtung *quasi*-freie Elektronen. Die

Gesamtenergie der Anordnung folgt aus dem System der simultanen *Schrödinger*-Gleichungen

$$\begin{cases} \frac{1}{2} \cdot \varphi_1'' + (\varepsilon_1 - V_1) \cdot \varphi_1 = 0 \\ \frac{1}{2} \cdot \varphi_2'' + \varepsilon_2 \cdot \varphi_2 = 0 \\ \frac{1}{2} \cdot \varphi_3'' + \varepsilon_3 \cdot \varphi_3 = 0 \\ \frac{1}{2} \cdot \varphi_4'' + \varepsilon_4 \cdot \varphi_4 = 0 \end{cases} \quad (2)^*$$

einfach als Summe der Einzelenergien

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4. \quad (3)$$

Mit dem Ansatz

$$\varphi_i = A \cdot \sin \left(\frac{S_i}{2\pi \cdot r} \cdot n_i \cdot 2\pi \right)$$

$$\varphi_i'' = -\frac{n_i^2}{r^2} \cdot \varphi_i \quad (4)$$

sowie mit der potentiellen Energie

$$V_1 = -\frac{1}{r} \quad (5)^*$$

folgt aus (2) und (3)

$$E = \left(\frac{n_1^2}{2r^2} - \frac{1}{r} \right) + \frac{n_2^2}{2r^2} + \frac{n_3^2}{2r^2} + \frac{n_4^2}{2r^2} \quad (6)$$

Die Beachtung des *Pauli*-Prinzips, d. h. die vollständige Besetzung der beiden untersten Elektronenzustände

$$\begin{aligned} n_1 = n_2 &= 1 \\ n_3 = n_4 &= 2 \end{aligned} \quad (7)$$

ergibt für den energetischen Grundzustand des Übergangskomplexes

$$E_{\bar{U}} = \frac{5}{r^2} - \frac{1}{r} \quad (8)$$

Äußere Komplex-Abmessungen sowie die Minimumenergie des Grundzustandes folgen nach dem Prinzip der kleinsten Wirkung durch Variation des Komplex-Radius gemäß

$$\frac{d}{dr} E_{\bar{U}} = 0 \quad (9)$$

zu

$$\begin{aligned} r_{\bar{U}_0} &= 10 \text{ [AE]**} & E_{\bar{U}_0} &= - 0,05 \text{ [AE]} \\ &= 5,3 \text{ [Å]} & &= - 1,36 \text{ [eV]} \\ & & &= - 31,5 \text{ [kcal/Mol]} \end{aligned}$$

* Bei dieser Schreibweise sind die mikromechanischen Größen h , μ und e gleich der Einheit gesetzt worden.

** Dimension in Atomaren Einheiten.

Diese durch stark vereinfachende quantenmechanische Rechnung gewonnenen Resultate sind in recht gutem Einklang mit Beobachtungswerten, die z. B. für den Übergangszustand beim thermischen Abbau von Polyäthylen erhalten wurden⁶.

Der vorstehend als *quasi*-Einteilchenproblem beschriebene Übergangszustand einer chemischen Reaktion ist geeignet, die Vorgänge bei der Katalyse sehr durchsichtig darzustellen. Hierzu werde der eigentliche Katalysator ebenfalls als *quasi*-Einteilchenproblem aufgefaßt und untersucht, wie durch die gegenseitige, von zunehmender Wechselwirkung begleitete Näherung beider Systeme eine Veränderung des energetischen Zustandes, insbesondere des Übergangskomplexes bewirkt wird. In dieser Darstellung erscheint die Katalyse als Kopplungsproblem zwischen Übergangszustand und Katalysator, wie es durch das folgende simultane Differentialgleichungssystem beschrieben wird:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} \cdot \varphi_{\bar{U}}'' + (E - V_{\bar{U}}) \cdot \varphi_{\bar{U}} = \bar{V}_s \cdot \varphi_K \\ \frac{1}{2} \cdot \varphi_K'' + (E - V_K) \cdot \varphi_K = \bar{V}_s \cdot \varphi_{\bar{U}} \end{vmatrix} \quad (10)$$

Die Kopplungsglieder $\bar{V}_s \cdot \varphi_K$ und $\bar{V}_s \cdot \varphi_{\bar{U}}$ in den beiden gestörten Differentialgleichungen enthalten jeweils den gleichen mittleren Störungsterm, wodurch die gesamte störende Wechselwirkung zwischen den beiden Teilsystemen erfaßt werde. Die Verwendung eines Mittelwertes dient wieder zur Vereinfachung der Rechenoperation.

Mit den als Näherungen gesetzten Eigenfunktionen der ungekoppelten Systeme

$$\begin{aligned} \varphi_{\bar{U}} &\cong \varphi_{\bar{U}0} = A_{\bar{U}} \cdot \sin\left(\frac{S_{\bar{U}}}{2\pi \cdot r_{\bar{U}}} \cdot n \cdot 2\pi\right) \\ \varphi_K &\cong \varphi_{K0} = A_K \cdot \sin\left(\frac{S_K}{2\pi \cdot r_K} \cdot m \cdot 2\pi\right) \end{aligned} \quad (11)$$

folgt als Säkulardeterminante des Kopplungsproblems (10)

$$\begin{vmatrix} \left[(E - V_{\bar{U}}) - \frac{n^2}{2r_{\bar{U}}^2} \right] & -\bar{V}_s \\ -\bar{V}_s & \left[(E - V_K) - \frac{m^2}{2r_K^2} \right] \end{vmatrix} = 0 \quad (12)$$

bzw. in abkürzender Schreibweise

$$\begin{vmatrix} (E + \alpha_{\bar{U}}) & \beta \\ \beta & (E + \alpha_K) \end{vmatrix} = 0. \quad (13)$$

Als Lösung ergibt sich

$$E_{K, \bar{v}} = -\frac{1}{2} \cdot (\alpha_{\bar{v}} + \alpha_K) \pm \frac{1}{2} \cdot (\alpha_{\bar{v}} - \alpha_K) \cdot \sqrt{1 + 4 \cdot \frac{\beta^2}{(\alpha_{\bar{v}} - \alpha_K)^2}} \quad (14)$$

Mit

$$\begin{aligned} \alpha_{\bar{v}} &= -E_{\bar{v}o} \\ \alpha_K &= -E_{Ko} \end{aligned} \quad (15)$$

worin diese Energiewerte die Zustände der nicht gekoppelten Schwingungssysteme betreffen, folgt aus (14)

$$E_K - E_{Ko} = \Delta E_K = \frac{1}{2} \cdot (E_{\bar{v}o} - E_{Ko}) \cdot \left\{ 1 - \sqrt{1 + 4 \cdot \frac{\bar{V}_s^2}{(E_{Ko} - E_{\bar{v}o})^2}} \right\} \quad (16 a)$$

$$E_{\bar{v}o} - E_{\bar{v}} = \Delta E_{\bar{v}} = \frac{1}{2} \cdot (E_{Ko} - E_{\bar{v}o}) \cdot \left\{ 1 - \sqrt{1 + 4 \cdot \frac{\bar{V}_s^2}{(E_{Ko} - E_{\bar{v}o})^2}} \right\} \quad (16 b)$$

Mit

$$4 \cdot \frac{\bar{V}_s^2}{(E_{Ko} - E_{\bar{v}o})^2} \ll 1 \quad (17)$$

folgen schließlich als sehr anschauliche Näherungen die Ausdrücke

$$\Delta E_K \cong + \frac{\bar{V}_s^2}{E_{Ko} - E_{\bar{v}o}} \quad (18 a)$$

$$\Delta E_{\bar{v}} \cong - \frac{\bar{V}_s^2}{E_{Ko} - E_{\bar{v}o}} \quad (18 b)$$

Die Lösung der Säkulardeterminante führt in bekannter Weise zu einer Resonanzaufspaltung der ursprünglichen Terme und liefert eine Beziehung [Gln. (16 b) bzw. (18 b)], die geradezu als „Katalyse-Bedingung“ betrachtet werden kann. Danach ist eine energetische Erniedrigung des Übergangszustandes und damit eine katalytische Wirkung dann zu erwarten, wenn im ungestörten (d. h. nicht gekoppelten) Zustand der Term des Katalysators *über* dem des Übergangszustandes liegt. Abb. 4 veranschaulicht dieses Verhalten.

Einerseits muß der Katalysator mit seinem energetischen Zustand oberhalb des Übergangszustandes liegen, andererseits darf die Energiedifferenz zwischen beiden Termen nicht zu groß werden, damit überhaupt merkliche Beschleunigung bewirkt werden kann. In Abb. 5 ist das Ergebnis nach Beziehung (16 b) (ausgezogene Kurve), bzw. durch

den Näherungsausdruck (18 b) (gestrichelte Kurvenäste) dargestellt. Für eine einheitliche Substanz, bzw. deren Atome oder Moleküle, ist diese Bedingung für die Grundzustände in der Regel nicht erfüllbar, sie liegen in bezug auf den Übergangszustand energetisch einfach zu tief.

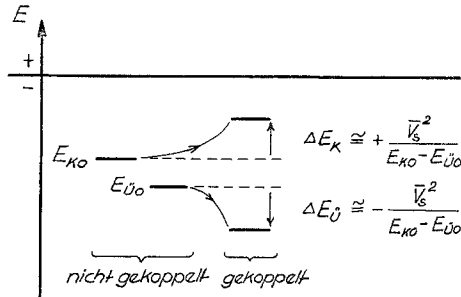


Abb. 4. Katalyse als Resonanz-Phänomen

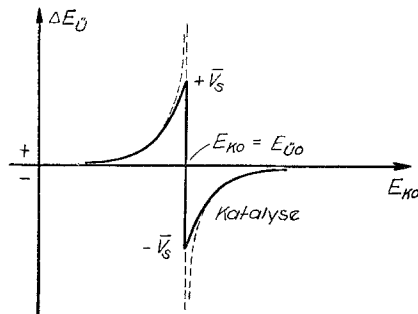


Abb. 5. Die „Katalyse-Bedingung“

Nur in Sonderfällen, z. B. durch die relativ hochenergetischen Außenelektronen freier Schwermetallatome, oder wenn die Katalysatorsubstanz etwa elektronisch angeregt ist (Photo-, Strahlen- und Plasma-chemie, also ganz allgemein „heiße“ Atomzustände), kann der Forderung der Katalyse-Bedingung entsprochen werden.

Dies dürfte der Grund sein, daß Katalyse, generell gesehen, immer ein Ausnahmefall ist.

Der besondere funktionale Charakter der Gln. (16 b) und (18 b) läßt auch sofort eine seither immer wieder faszinierende Merkwürdigkeit der Katalysatoren verstehen — ihre selektive Wirkung auf ein Reaktionsspektrum. Eine Katalyse, d. h. eine Beschleunigung der Reaktion ist nach der gefundenen Katalyse-Bedingung nur zu erwarten, falls die als

Katalysator wirkende Substanz mit ihrem Energieterm oberhalb des Übergangszustandes, jedoch in nicht zu großer Höhe über ihm liegt. Es existiert somit eine gewisse Wirkungsbreite des Katalysators in bezug auf den Übergangszustand, womit die spezifische Wirksamkeit des Katalysators eine einleuchtende Erklärung findet.

Für

$$E_{K_0} - E_{U_0} \gg \bar{V}_s \quad (19)$$

folgt nach (16 b) bzw. (18 b)

$$\Delta E_U \approx 0.$$

Merkliche Beschleunigungseffekte sind also nur zu erwarten für

$$(E_{K_0} - E_{U_0}) \approx \bar{V}_s. \quad (20)$$

Dies ist lediglich eine andere Ausdrucksform des Sachverhaltes gemäß (16 b) bzw. (18 b). Danach ist die Wirkungsbreite des Katalysators von der Größenordnung der Wechselwirkung zwischen Übergangszustand und Katalysator.

Vergleich mit der experimentellen Erfahrung

Eine Nutzenanwendung der vorstehend abgeleiteten Zusammenhänge wurde seither bei der Aufklärung der Niederdruckpolymerisations-Katalyse der Olefine gemacht, wie an anderer Stelle⁶ bereits gezeigt wurde. Eine weitere praxisnahe Anwendung sei im folgenden für Hydrierungsreaktionen mit Schwermetallen als Katalysatoren — insbesondere Raney-Katalysatoren — aufgezeigt.

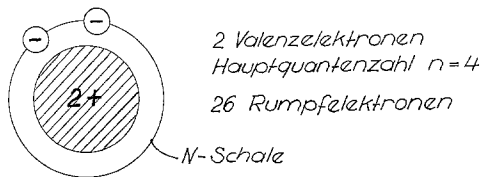


Abb. 6. Elektronenstruktur des Ni-Atoms

Als Hydrierkatalysatoren werden bevorzugt verwendet die Edelmetalle Palladium und Platin, ferner als Raney-Katalysatoren die Schwermetalle⁷ Nickel, Kobalt, Eisen und Kupfer. Die Struktur der Elektronenhülle eines Schwermetallatoms ist im wesentlichen in zwei Bereiche gegliedert — die äußeren Valenzelektronen und die inneren oder Rumpf-Elektronen⁸. Abb. 6 veranschaulicht die Situation für Nickel. Hier gibt es 26 Rumpf- und im Grundzustand 2 Valenzelektronen in der N-Schale (Hauptquantenzahl = 4). Die den beiden Valenzelek-

tronen entsprechende Valenzzahl II wird von Nickel auch in seinen normalen chemischen Verbindungen in der Regel bestätigt. Der energetische Zustand eines Ni-Atoms ist bezüglich seiner chemischen Wirkun-

Tabelle 1. *Hydrierungs-Katalyse nach der Theorie*. Beschleunigungen für $t = 100$ [°C]

	z	n	$\frac{E_{Ko}}{[AE]}$	\bar{V}_s [AE]	$-\Delta E_A$ [kcal/Mol]	$\frac{\Delta E_A}{e \frac{RT}{}}$	A_{rel}
Ni(Cu)	II	4	— 0,0156	0,0186	6,37	5400	138
Co(Fe)	III	4	— 0,0104	0,0131	2,72	39,2	1
Pd	II	5	— 0,0100	0,0127	2,52	30,0	5,9
Pt	II	6	— 0,0070	0,0091	1,20	5,05	1

A_{rel} = relative Hydrierungs-Aktivitäten.

gen nahezu vollkommen bestimmt durch das Verhalten der Valenzelektronen, die Rumpfelektronen bleiben hierbei praktisch unbeteiligt. Nach dem eingangs erläuterten Ersatzmodell ist der durch die Valenzelektronen bestimmte Energiezustand — insbesondere Grundzustand — des Ni-Atoms leicht zu erfassen. Durch analoge Betrachtungen, wie bereits für die Behandlung des Übergangszustandes gezeigt wurde, folgt aus der *Schrödinger-Gleichung*

$$E = \frac{n^2}{2r^2} + \frac{n^2}{2r^2} - \frac{1}{r} = \frac{n^2}{r^2} - \frac{1}{r} \quad (21)$$

oder schließlich bei Verallgemeinerung auf z Valenzelektronen im n -ten Quantenzustand*

$$E = \frac{z \cdot n^2}{2 \cdot r^2} - \frac{1}{r} \quad (22)$$

Durch Variation nach r wird für die Minimumenergie des Grundzustandes schließlich erhalten

$$E_0 = -\frac{1}{2z \cdot n^2} \quad (23)$$

$$r_0 = z \cdot n^2$$

Palladium, Platin, Nickel und Kupfer treten vorzugsweise in ihren chemischen Verbindungen im II-wertigen Zustand auf. Dagegen liegen Kobalt überwiegend, Eisen fast ausschließlich in ihren stabilen Verbindungen in III-wertiger Form vor. In Tab. 1 ist für diese Metalle ihr

* Hierdurch wird das *Pauli-Prinzip* durchaus nicht verletzt, da mehrere Elektronen mit verschiedenen Neben- bzw. Spinquantenzahlen vorliegen können, was den Energiezustand allgemein nur wenig verändert.

normales Valenzverhalten, sowie der Quantenzustand ihrer Valenzelektronen angegeben. Eine Vernachlässigung des Spinzustandes dieser Elektronen erscheint mit Beachtung der kritischen Diskussion der Spinvalenztheorie durch *Tatewski*⁹ als wenig gravierend. In der vierten Spalte der Tabelle ist der valenzelektronische Energiezustand der Atome verzeichnet, wie er sich nach (23) berechnet, und der schließlich mit dem Energieterm des Katalysators im Sinne der Beziehungen (16 b) und (18 b) identifiziert wird.

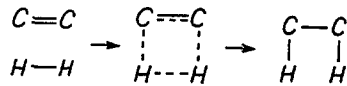


Abb. 7

Zur Anwendung etwa der Beziehung (18 b) ist neben den durch vorstehende Untersuchungen inzwischen bekannten Größen $E_{\dot{U}_o}$ und E_{K_o} auch noch die Kenntnis von \bar{V}_s erforderlich. Diese Größe läßt sich als Mittelwert abschätzen zu

$$|\bar{V}_s| = \frac{1}{r_{\dot{u}k}} \cong \frac{1}{\sqrt{d^2 + r_{\dot{U}_o}^2 + r_{K_o}^2}} \quad (24)^*$$

Analog der Behandlung zwischenmolekularer Wechselwirkung¹⁰ ist in (24) nur die elektronische Störung berücksichtigt, die Austauschsterme sind dagegen vernachlässigt worden. Mit der Festlegung des Minimalabstandes der beiden Teilchen (Übergangskomplex und Katalysator) voneinander (gewissermaßen der „Stoßabstand“) zu

$$d = r_{\dot{U}_o} + r_{K_o} \quad (25)$$

folgen mit den bekannten Werten von

$$r_{\dot{U}_o} = 10 \text{ [AE]}$$

und

$$r_{K_o} = z \cdot n^2 \text{ [AE]}$$

die elektronischen Störungsenergien der Spalte 5 in der Tabelle. Mit dem eingangs ermittelten Wert $E_{\dot{U}_o} = -0,050 \text{ [AE]}$, der hier für den Übergangszustand der Doppelbindungs-Hydrierung (Abb. 7) als etwa allererste Näherungsvorstellung gesetzt werde, resultieren die Erniedrigungen der Aktivierungsenergien in Spalte 6. Die katalytische Beschleunigung

* Zum Zwecke der formalen Vereinfachung wird die Mittelung auf die Ebene beschränkt.

der Reaktionsgeschwindigkeiten bei 100 °C sowie relative Aktivitätsverhältnisse sind in den beiden letzten Spalten aufgeführt. Bei Angabe der relativen Aktivitäten sind die Raney-Katalysatoren und die Edelmetall-Katalysatoren je untereinander verglichen worden. Insbesondere Nickel und Kobalt zeigen starke Aktivitätsunterschiede, wie es auch aus der experimentellen Praxis bekannt ist.

Zum Vergleich mit den theoretisch gefundenen Ergebnissen wurde die Hydrierung von Toluol jeweils für Raney-Nickel und Raney-Kobalt reaktionskinetisch untersucht. Bei Umsetzungen in heterogener Phase (hier fester Katalysator in flüssiger Reaktionskomponente) ist auf sorgfältige Abtrennung von Transporteffekten zu achten. Für eine transportabhängige Reaktion gilt etwa das simultane Gleichungssystem

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{dn}{dt} \right)_{tr} = K_{tr} \cdot (c - c^*) \\ \left(\frac{dn}{dt} \right)_c = K_c \cdot c^* \end{array} \right. \quad (26)$$

Hierin entspricht die erste Beziehung dem Stofftransport aus der weitgehend homogenen Phase durch eine Verarmungszone zum Reaktionsort auf der Katalysatoroberfläche. Die zweite Beziehung beschreibt den chemischen Umsatz, wobei hier vereinfachend eine Reaktion nur erster Ordnung betrachtet sei. Mit der Stationärbedingung

$$\left(\frac{dn}{dt} \right)_{tr} = \left(\frac{dn}{dt} \right)_c \equiv \frac{dn}{dt} \quad (27)$$

und mit Elimination der unbekanntten Konzentration c^* am Reaktionsort folgt

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_{tr}} + \frac{1}{k_c}} \cdot c. \quad (28)$$

Der Stofftransport-Koeffizient k_{tr} ist in der Regel durch die Relativgeschwindigkeit des umgebenden Mediums zur festen Katalysatoroberfläche bestimmt¹¹

$$k_{tr} \cong a \cdot v_{rel}, \quad (29)$$

von der Temperatur ist er jedoch im allgemeinen unabhängig. Der Geschwindigkeits-Koeffizient der chemischen Umsetzung ist dagegen eine ausgeprägte Temperaturfunktion, und zwar analog zu (1) ist

$$k_c = H \cdot e^{-E_A/RT} \quad (30)$$

Abb. 8 veranschaulicht schematisch etwa die Abhängigkeit des Umsatzes gemäß (28) von der Relativgeschwindigkeit und der Reaktionstemperatur. Bei gegebener Temperatur wird danach der Umsatz mit steigender Geschwindigkeit asymptotisch konstant. Andererseits verlagert sich die Asymptote mit steigender Temperatur zu höheren Um-

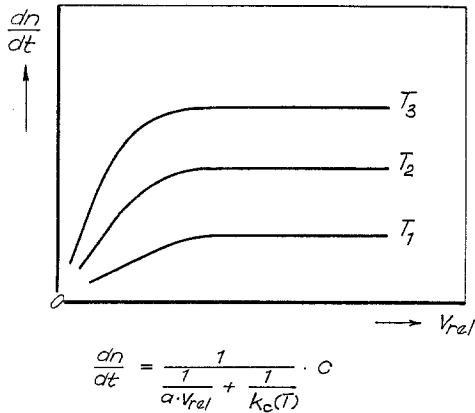


Abb. 8. Der chemische Umsatz in Abhängigkeit vom Transporteinfluß

sätzen. Für sehr große Geschwindigkeiten — d. h. in der jeweiligen Asymptote — verschwindet also der Transporteinfluß und (28) geht über in

$$\frac{dn}{dt} = k_c \cdot c \quad (31)$$

Die so reduzierten Umsatzdaten eignen sich dann über (30) zur Ermittlung der Aktivierungsenergie.

Für praktische Zwecke verzichtet man auf die Erfassung der Relativgeschwindigkeit und setzt sie z. B. proportional zur Umdrehungszahl des Rührers in einem Rührautoklaven, in welchem die zu studierende Umsetzung ausgeführt wird.

Die Hydrierung von Toluol wurde bei 35 bis 40 Atü Wasserstoffdruck und im Temperaturbereich 70 bis 150 °C durchgeführt. Als Reaktor diente ein 1 Liter-Rührautoklav mit regelbarer Drehzahl des Rührers von Null bis etwa 400 Umdrehungen je Minute. Abb. 9 zeigt einige Meßergebnisse, und zwar für Raney-Nickel, wobei der Umsatz gegen die Drehzahl des Rührers aufgetragen ist. Der Umsatz wurde bestimmt

aus der Wasserstoffaufnahme als [Mole H₂/g Kat. · h], bzw. als „Hydrieraktivität“ ausgedrückt gemäß

$$A \left[\frac{\text{Mol H}_2}{\text{g Kat.} \cdot \text{sec}} \cdot \frac{\text{liter}}{\text{Mol C}=\text{C}} \right] \quad (32)$$

Der zweite Faktor in der Dimensionsklammer entspricht dem Kehrwert der molaren Konzentration vorhandener Doppelbindungen. Die Aktivität wurde auf „g Katalysator“ bezogen, da zwischen den Atom-

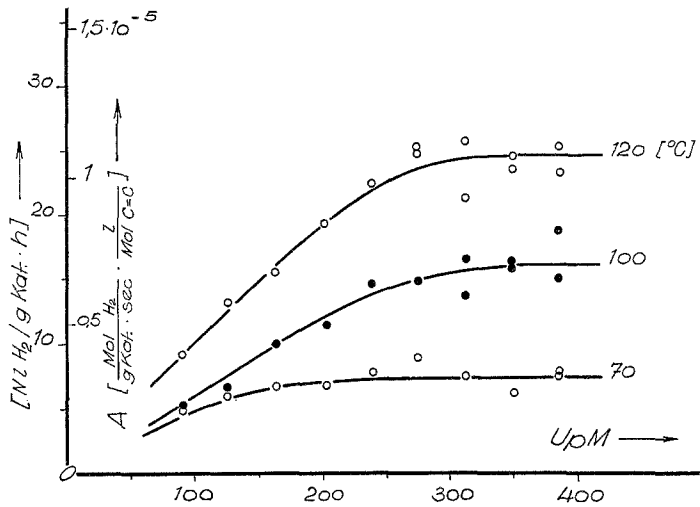


Abb. 9. Der Transporteinfluß bei der Hydrierung von Toluol mit Raney-Nickel bei 35 Atü Wasserstoffdruck und bei verschiedenen Temperaturen

Tabelle 2. „Hydrieraktivität“ in $\left[\frac{\text{Mol H}_2}{\text{g Kat.} \cdot \text{sec}} \cdot \frac{1}{\text{Mol C}=\text{C}} \right]$ für Toluol bei 40 Atü H₂-Druck

t [°C]	Raney-Ni	Raney-Co
70	0,36 · 10 ⁻⁵	—
100	0,7 · 10 ⁻⁵	0,034 · 10 ⁻⁵
120	1,0 · 10 ⁻⁵	0,072 · 10 ⁻⁵
150	2,1 · 10 ⁻⁵	0,165 · 10 ⁻⁵

gewichten von Nickel (58,71) und Kobalt (58,94) kein wesentlicher Unterschied besteht.

In Tab. 2 sind für Raney-Nickel und Raney-Kobalt die asymptotischen Umsatzwerte — d. h. also die von Transporteinflüssen befreiten Umsatzwerte — für verschiedene Temperaturen zusammengestellt. Die hier aufgeführten Messungen für Raney-Nickel stammen aus einer Wiederholungsmeßreihe im Vergleich zu den Werten in Abb. 9. Die Reproduzierbarkeit ist danach sehr gut.

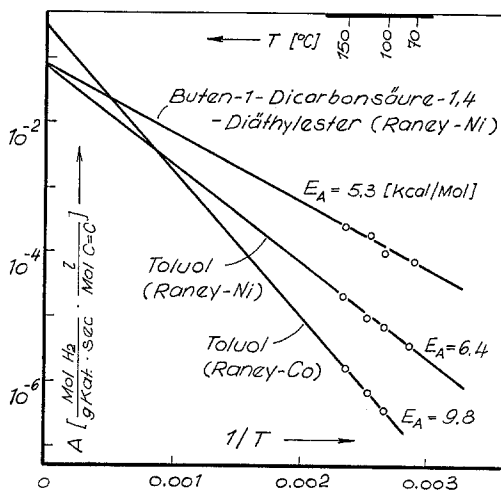


Abb. 10. Zur Ermittlung von Aktivierungsenergien der Toluol-Hydrierung mit Raney-Nickel und Raney-Kobalt bei 40 Atü Wasserstoffdruck

In Abb. 10 sind diese Werte zur Ermittlung der Aktivierungsenergien im *Arrhenius*-Diagramm dargestellt. Danach ist zunächst einmal der Nickel-Katalysator wesentlich aktiver als der Kobalt-Katalysator. Die für Kobalt gefundene Aktivierungsenergie ist mit 9,82 [kcal/Mol] bedeutend größer als bei Nickel mit 6,38 [kcal/Mol]. Die Schnittpunkte der extrapolierten Geraden fallen nicht auf der Umsatzachse für $1/T = 0$ zusammen. Dies hat seinen Grund im wesentlichen in Unterschieden der aktiven Katalysatoroberflächen, die z. B. für Raney-Nickel-Katalysatoren bei 70 bis 120 [m²/g]¹² liegen. Gewissermaßen als Kontrolle für die Zuverlässigkeit der ausgeführten reaktionskinetischen Messungen wurde mit dem gleichen Raney-Nickel-Katalysator die Hydrierung von 1-Buten-1,4-dicarbonsäurediäthylester untersucht. In diesem Falle lag die Aktivierungsenergie mit 5,3 [kcal/Mol] bei einem etwas anderen Wert, was mit Rücksicht auf die andere Substanz auch nicht überraschend ist. Der Schnittpunkt auf der Umsatzachse ist jedoch derselbe wie bei Toluol.

Die Differenz der für Toluol mit Raney-Nickel- und -Kobalt-Katalysator gefundenen Aktivierungsenergien

$$E_{A \text{ Co}} - E_{A \text{ Ni}} = 9,82 - 6,38 = 3,44 \text{ [kcal/Mol]}$$

kommt dem aus Tab. 1 zu entnehmenden theoretisch berechneten Wert

$$\Delta E_{A \text{ Co}} - \Delta E_{A \text{ Ni}} = -2,72 + 6,37 = 3,65 \text{ [kcal/Mol]}$$

sehr nahe. Danach sollte die Aktivität des Raney-Nickel-Katalysators gemäß

$$\frac{A_{\text{Ni}}}{A_{\text{Co}}} = \frac{e^{-E_{A \text{ Ni}}/RT}}{e^{-E_{A \text{ Co}}/RT}} = e^{(E_{A \text{ Co}} - E_{A \text{ Ni}})/RT} \quad (33)$$

bei 100 °C etwa 105- bzw. 138mal so groß wie die Aktivität des Kobalt-Katalysators sein. Der direkte Aktivitätsvergleich nach Abb. 10 liefert mit Rücksicht auf die Korrektur der aktiven Oberfläche, wie sie durch die Schnittpunktsdifferenz der Umsatzgeraden mit der Umsatzachse für $1/T = 0$ gegeben ist, eine 103mal höhere Aktivität für den Nickel-Katalysator. Unter Beachtung der Beobachtungsstreuung ist die Übereinstimmung der experimentellen mit den theoretischen Ergebnissen als recht befriedigend zu betrachten.

Nach allgemeiner Erfahrung¹³ ist übereinstimmend mit dem theoretischen Befund der Tab. 1 auch Palladium ein besserer Hydrierkatalysator als Platin. Mit Beachtung der Atomgewichte (Pd 106,4; Pt 195,09) sollte die Gramm-bezogene Hydrieraktivität für Palladium sogar um eine gute Größenordnung höher sein.

Aus Messungen von *Skita*¹³ folgt z. B.

$$A(\text{Pd}, 20 \text{ °C}) = A(\text{Pt}, 70 \text{ °C}),$$

d. h., bereits bei 20 °C erreicht Palladium eine grammbezogene Aktivität, die unter sonst gleichen Bedingungen für Platin erst bei 70 °C beobachtet wird.

Mit den gemessenen Werten der Aktivierungsenergien für Raney-Nickel und -Kobalt, sowie aus den theoretisch bestimmten Erniedrigungen der Aktivierungsenergien (Tab. 1) folgt für die Aktivierungsenergie im katalysefreien Fall

$$\begin{aligned} E_{A_0 \text{ Ni}} &= 6,38 + 6,37 = 12,75 \text{ [kcal/Mol]} \\ E_{A_0 \text{ Co}} &= 9,82 + 2,72 = 12,54 \text{ [kcal/Mol]}. \end{aligned}$$

Als Mittelwert ergibt sich hieraus

$$\bar{E}_{A_0} = 12,645 \text{ [kcal/Mol]}.$$

Damit berechnet sich für das Verhältnis der grammbezogenen Aktivitäten von Palladium zu Platin

$$\frac{A(\text{Pd}, 20^\circ\text{C})}{A(\text{Pt}, 70^\circ\text{C})} = \frac{\exp\left\{-\frac{12,645 - 2,52}{1,986 \cdot 0, (273 + 20)}\right\}}{\exp\left\{-\frac{12,645 - 1,20}{1,986 \cdot 0, (273 + 70)}\right\}} \cdot \frac{1/A_{\text{Pd}}}{1/A_{\text{Pt}}} = \frac{1}{1,82} \cdot 1,83 \cong 1$$

also praktisch exakt der Wert nach *Skita*.

Schlußbemerkung

Die vorstehenden Berechnungen und Abschätzungen verfolgen nicht so sehr die Absicht, etwa zu möglichst genauen Reproduzierungen im Vergleich mit der experimentellen Erfahrung zu kommen, als vielmehr durch weitgehend vereinfachte quantenmechanische Behandlungen* eine allgemeine Einsicht in das eigentliche Wesen der chemischen Katalyse zu gewinnen. Als Ursache wohl jeglicher Katalyse muß danach — wie nicht anders zu erwarten war — die Resonanzbeziehung zwischen dem Übergangskomplex der Reaktion und dem Katalysator angesehen werden, völlig analog der elektronischen Wechselbeziehung bei der chemischen Verbindungsbildung oder auch bei der zwischenmolekularen Wechselwirkung.

Die sehr aufwendigen reaktionskinetischen Untersuchungen zur Hydrierung von Toluol und 1-Buten-1,4-dicarbonsäurediäthylester¹⁴ einschließlich der Herstellung der letzteren Verbindung wurden von Herrn *Richard Scholl* und seinem Mitarbeiter Herrn *Armin Fischer* durchgeführt. Ihnen sei für die sorgfältige und erfolgreiche Ausführung dieser Arbeiten herzlich gedankt. Ebenso Herrn Direktor Dr. *Friz*, Leiter des Ammoniaklaboratoriums der BASF-Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein, für die Ermöglichung der experimentellen Studie bzw. für die Freigabe der erarbeiteten Daten zur Publikation.

* Die Notwendigkeit für einen solchen Versuch besteht ganz offensichtlich, da einerseits selbst die moderne Computer-Technik überfordert erscheint (nach einer Abschätzung von *Polansky*¹⁵ „würde das Weltalter als Rechenzeit nicht ausreichen“!), um die zur Lösung allgemeiner Reaktivitätsprobleme erforderlichen umfangreichen Rechenoperationen — wegen der Vielzahl zu berücksichtigender Wechselwirkungen — im Rahmen der gegenwärtigen strengen Theorie durchzuführen. Andererseits ist auch der Rechenaufwand nach den bekannten quantenmechanischen Näherungsverfahren immer noch recht bedeutend (programmierte Maschinenrechnung) und bringt außerdem für den Chemiker kaum den zu wünschenden Übersichtsgewinn.

Literatur

- ¹ Z. B. B. *Eistert*, *Chemismus und Konstitution*. Stuttgart: Enke. 1948.
- ² *Ulich-Jost*, *Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 17. Aufl., S. 258. Darmstadt: Steinkopff. 1970.
- ³ *Nachr. Chem. u. Techn.* **24**, 52 (1976).
- ⁴ *B. H. Choi* und *K. T. Tang*, *J. Chem. Phys.* **63**, 2854 (1975).
- ⁵ *Ulich-Jost*, loc. cit.², S. 288.
- ⁶ *K. Wisseroth*, *Chemiker-Ztg.* **97**, 181 (1973).
- ⁷ *Z. B. W. Foerst*, *Neuere Methoden der organischen Chemie*, Bd. I, 2. Aufl. Berlin: Verlag Chemie. 1944.
- ⁸ *H. Hellmann*, *Einführung in die Quantenchemie*. Wien: Deuticke. 1937.
- ⁹ *W. M. Tatewski*, *Quantenmechanik und Theorie des Molekülbaus*. Weinheim: Verlag Chemie. 1969.
- ¹⁰ *R. Eisenschütz* und *F. London*, *Z. Physik* **60**, 520 (1930).
- ¹¹ *Z. B. Perry & Chilton*, *Engineer's Handbook*, 5th Ed., Section 4–29. New York: McGraw-Hill. 1973.
- ¹² *Legierungs-Skelett-Katalysatoren* (nach *M. Raney*). Firmenschrift „BASF-Katalysatoren“ (1973).
- ¹³ *G. Schiller* in *Houben-Weyl*, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. 4/2, 4. Aufl., S. 285 und 287 (*E. Müller*, Hrsg.). 1955.
- ¹⁴ *H.-F. Piepenbrink*, *Ann. Chem.* **572**, 94 (1951); die Verbindung lag als Gemisch der *cis*- und *trans*-Form (ungefähr 1:1) vor.
- ¹⁵ *E. O. Polansky*, *Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Mülheim/Ruhr*, „Quantenchemische Diskussion der chemischen Reaktivität“. Vortrag an der Universität Kaiserslautern am 5. November 1973.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. K. Wisseroth
BASF Aktiengesellschaft
D-6700 Ludwigshafen/Rhein
Bundesrepublik Deutschland